

13

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number: **09176331 A**

(43)Date of publication of  
application: **08. 07 . 97**

(51)Int. Cl

**C08J 5/04**  
**C08F283/01**  
**C08L 67/06**

(21)Application number: **07351354**

(22)Date of filing: **26 . 12 . 95**

(71)Applicant: **NIPPON ZEON CO LTD**

(72)Inventor: **NAGASE TOSHIO**  
**TSUKAMOTO ATSUSHI**

(54)**HIGH-STRENGTH SHEET MOLDING  
COMPOUND OF UNSATURATED  
POLYESTER RESIN AND ITS MOLDING**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a high-strength sheet molding compound of an unsaturated polyester resin capable of being molded at a low temperature under low pressure while having high strength without inducing air bubble in a molded material and capable of obtaining a beautiful molded material by mixing high-density glass fiber woven fabric as a reinforcing agent and thermoplastic resin powder as a thickener.

SOLUTION: This high-strength sheet molding

compound is composed of (A) 100 pts.wt. of an unsaturated polyester resin, (B) 30-120 pts.wt. of a liquid polymerizable monomer, (C) 40-180 pts.wt. of glass fiber woven fabric, (D) 20-120 pts.wt. of a thickener composed of thermoplastic resin powder and (E) 0.5-7 pts.wt. of a curing catalyst. Preferably, the compound is resin powder containing e.g. styrene as the component B, a material swelling by absorbing styrene as the component D and <sup>3</sup>50wt.% of at least one kind of monomer unit selected from among an acrylate, a methacrylate and an aromatic vinyl compound.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

13

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-176331

(43) 公開日 平成9年(1997)7月8日

(51) IntCl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 5/04	CFE		C 0 8 J 5/04	CFE
C 0 8 F 283/01	MSA		C 0 8 F 283/01	MSA
C 0 8 L 67/06	MSF		C 0 8 L 67/06	MSF

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平7-351354

(22) 出願日 平成7年(1995)12月26日

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 永瀬 敏夫

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72) 発明者 塚本 淳

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(74) 代理人 弁理士 内山 充

(54) 【発明の名称】 不飽和ポリエステル樹脂高強度シートモールディングコンパウンド及びその成形方法

(57) 【要約】

【課題】 ガラス繊維織物を強化材として使用し、低温・低圧成形が可能で、成形時に発泡を生じることのない高強度シートモールディングコンパウンドを提供する。

【解決手段】 (A) 不飽和ポリエステル樹脂100重量部当たり、(B) 液状重合性単量体30~120重量部、(C) ガラス繊維織物40~180重量部、(D) 熱可塑性樹脂粉末からなる増粘剤20~120重量部及び(E) 硬化用触媒0.5~7重量部を含有してなる不飽和ポリエステル樹脂高強度シートモールディングコンパウンド。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 不飽和ポリエステル樹脂 100 重量部当たり、(B) 液状重合性単量体 30～120 重量部、(C) ガラス繊維織物 40～180 重量部、(D) 熱可塑性樹脂粉末からなる増粘剤 20～120 重量部及び (E) 硬化用触媒 0.5～7 重量部を含有してなる不飽和ポリエステル樹脂高強度シートモールディングコンパウンド。

【請求項 2】 請求項 1 記載の高強度シートモールディングコンパウンドを型に入れ、40～120℃に加熱し、10 10 低圧で加圧して成形する不飽和ポリエステル樹脂高強度シートモールディングコンパウンドの成形方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高強度シートモールディングコンパウンドに関する。さらに詳しくは、本発明は、ガラス繊維織物を強化材とし、低温・低圧成形が可能であり、成形の際に発泡を生じることのない高強度シートモールディングコンパウンドに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、不飽和ポリエステル樹脂をベースとし、ガラス繊維などの強化材を配合した強化プラスチック (FRP) が機械的強度があつて、かつ軽量であるので生活用品、産業機器などに広く用いられている。その中であつて、特にボート、スケートボードなどのレジャー用途、コンテナ、トラック部品などの運送用途、ヘルメット、軍用土木資材などの軍需用途などの、大きな外力が加わるが軽量が好まれる用途において、一層高い強度の強化プラスチックの出現が望まれるようになった。単位重量当たりの強度が鉄よりも強いような FRP は、ロービングクロス、グラスクロス、フィラメントマット、チョップドストランドマットなどの強化材としてのガラス繊維含量を多くしなければならない。このような強度の高い不飽和ポリエステル樹脂成形品を得るには、従来は単量体の蒸気やガラス繊維片の飛散の中でのハンドレイアップ法が必要であつた。即ち、適度のチクトロピー性を有する流動性のよい液状樹脂組成物をガラス繊維層に含浸させる必要があるからである。しかし、ハンドレイアップ法には熟練を要し、生産性が低いために人件費がかかり、さらに作業環境が不良となりやすいという問題がある。これとは逆に、熟練を要さず、生産性が高く、作業環境が悪くならない不飽和ポリエステル樹脂の加工法に、シートモールディングコンパウンド法がある。従来のシートモールディングコンパウンドは、不飽和ポリエステル樹脂と液状重合性単量体の混合物に、充填剤、増粘剤、着色剤、離型剤、硬化用触媒などを配合した不飽和ポリエステル樹脂組成物を、ドクターブレードでフィルムに塗布し、その上にガラスロービングを切断して散布し、さらに不飽和ポリエステル樹脂組成物を塗布したフィルムで挟み、ローラーで押さえ

て、含浸、脱泡し、巻き取ることによって製造される。巻き取ったシートモールディングコンパウンドを 40～50℃で熟成することにより増粘し、フィルムを剥離可能な状態としたのちに成形に使用する。成形は金型を用いた圧縮成形により、加熱温度 120～180℃、加圧力 30～100 kg/cm<sup>2</sup> の高温・高圧で行われることが多い。増粘剤としては、一般には酸化マグネシウムなどのアルカリ土類金属の酸化物が使用されるが、酸化マグネシウムのみでは増粘効果が不十分であるため、多量の充填剤の添加が必須である。このように多量の充填剤を添加し、増粘剤を配合した不飽和ポリエステル樹脂組成物は、ガラス繊維層への含浸性に劣るために、強化材としてのガラス繊維の導入は、ロービングを切断して離型フィルムに塗布した不飽和ポリエステル樹脂組成物上に散布する方法などであり、その配合量も、不飽和ポリエステル樹脂と液状重合性単量体 100 重量部当たり 40 重量部程度が上限とされ、多量の強化材を含有する高強度の成形品を得ることは困難であつた。また、従来のシートモールディングコンパウンドの標準的加工条件のように成形温度が高いと、繊維強化材としてガラス繊維織物を用いると、ガラス繊維織物中に残存する空気が加熱されて発泡するという現象が起り、良好な成形品が得られないという問題がある。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、ガラス繊維織物を強化材として使用し、低温・低圧成形が可能で、成形時に発泡を生じることのない高強度シートモールディングコンパウンドを提供することを目的としてなされたものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、不飽和ポリエステル樹脂に、増粘剤として熱可塑性樹脂粉末を配合することにより、アルカリ土類金属系の増粘剤及び無機充填材のシートモールディングコンパウンドへの配合が不要となり、高密度ガラス繊維織物を強化材として使用しても不飽和ポリエステル樹脂組成物を強化材へ含浸することができ、さらにシートモールディングコンパウンドの低温・低圧での成形が可能となることを見だし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、

(1) (A) 不飽和ポリエステル樹脂 100 重量部当たり、(B) 液状重合性単量体 30～120 重量部、(C) ガラス繊維織物 40～180 重量部、(D) 熱可塑性樹脂粉末からなる増粘剤 20～120 重量部及び (E) 硬化用触媒 0.5～7 重量部を含有してなる不飽和ポリエステル樹脂高強度シートモールディングコンパウンド、及び、

(2) 第(1)項記載の高強度シートモールディングコンパウンドを型に入れ、40～120℃に加熱し、低圧で

加圧して成形する不飽和ポリエステル樹脂高強度シート  
 モールディングコンパウンドの成形方法、を提供するも  
 のである。さらに、本発明の好ましい態様として、

(3) 液状重合性単量体がスチレンであり、熱可塑性樹脂  
 粉末がスチレンを吸収膨潤するものである第(1)項記  
 載の高強度シートモールディングコンパウンド、

(4) 熱可塑性樹脂粉末が、アクリル酸エステル、メタ  
 クリル酸エステル及び芳香族ビニル化合物の中から選ば  
 れた少なくとも1種の単量体単位を50重量%以上含有  
 する樹脂粉末である第(1)項又は第(3)項記載の高強度 10  
 シートモールディングコンパウンド、

(5) 熱可塑性樹脂粉末が、(a)ガラス転移点が $-30^{\circ}\text{C}$   
 $^{\circ}\text{C}$ 以下のアクリル酸エステル系又はメタクリル酸エス  
 テル系重合体及び/又はジエン系重合体からなるコア部  
 と、(b)アクリル酸エステル系又はメタクリル酸エス  
 テル系単量体と遊離カルボキシル基を有するラジカル重  
 合性不飽和カルボン酸単量体とのガラス転移点が $70^{\circ}\text{C}$   
 以上の共重合体よりなるシェル層で構成されるコア/シェ  
 ル型共重合体粒子に、金属カチオンを付加してイオン架  
 橋させた共重合体樹脂粉末である第(1)項、第(3)項又 20  
 は第(4)項記載の高強度シートモールディングコンパ  
 ウンド、

(6) 第(1)項、第(3)項、第(4)項又は第(5)項記載  
 の高強度シートモールディングコンパウンドを下型面に  
 設置し、上型によりシートモールディングコンパウンド  
 を $0.1\sim 10\text{kg}/\text{cm}^2$  (ゲージ圧)の低圧で加圧する高  
 強度シートモールディングコンパウンドの成形方法、

(7) 第(1)項、第(3)項、第(4)項又は第(5)項記載  
 の高強度シートモールディングコンパウンドを型面に設  
 置してフィルムで覆い、型面とフィルムの間を $-760$   
 $\sim -50\text{mmHg}$ の減圧とし、大気圧との差圧によりシート  
 モールディングコンパウンドを低圧で加圧する高強度シ  
 ートモールディングコンパウンドの成形方法、 30

(8) 第(1)項、第(3)項、第(4)項又は第(5)項記載  
 の高強度シートモールディングコンパウンドを型面に設  
 置してフィルムで覆い、フィルムに $1\sim 5\text{kg}/\text{cm}^2$  (ゲ  
 ージ圧)の空気圧をかけてシートモールディングコンパ  
 ウンドを低圧で加圧する高強度シートモールディングコ  
 ンパウンドの成形方法、

(9) 第(6)項、第(7)項又は第(8)項記載の方法によ  
 り成形された高強度シートモールディングコンパウンド 40  
 成形品、を挙げることができる。

#### 【0005】

【発明の実施の形態】本発明の高強度シートモールディ  
 ングコンパウンドは、(A)不飽和ポリエステル樹脂1  
 00重量部当たり、(B)液状重合性単量体30 $\sim$ 12  
 0重量部、(C)ガラス繊維織物40 $\sim$ 180重量部、  
 (D)熱可塑性樹脂粉末からなる増粘剤20 $\sim$ 120重  
 量部及び(E)硬化用触媒0.5 $\sim$ 7重量部を含有す  
 る。本発明において、(A)成分として用いられる不飽和 50

ポリエステル樹脂については特に制限はなく、従来一般  
 の不飽和ポリエステル樹脂成形品に慣用される公知の不  
 飽和ポリエステル樹脂を使用することができる。不飽和  
 ポリエステル樹脂は、不飽和多塩基酸又は場合により飽  
 和多塩基酸を含む不飽和多塩基酸と多価アルコールと  
 から得られるものである。不飽和多塩基酸としては、例え  
 ば、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン  
 酸、シトラコン酸、メサコン酸、クロロマレイン酸、あ  
 るいはこれらのジアルキルエステルなどを挙げることが  
 できる。これらの不飽和多塩基酸はそれぞれ単独で用い  
 ることができ、2種以上を組み合わせる用いることがで  
 きる。また、不飽和多塩基酸の一部を置き換える飽和多  
 塩基酸としては、例えば、フタル酸、無水フタル酸、イ  
 ソフタル酸、テレフタル酸、ヘット酸、ヘキサヒドロ無  
 水フタル酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸な  
 どを挙げることができる。これらの飽和多塩基酸はそれ  
 ぞれ単独で用いることができ、2種以上を組み合わせる  
 用いることができる。多価アルコールとしては、例え  
 ば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロ  
 ピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリメチ  
 レングリコール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタ  
 ンジオール、1,4-ブタンジオール、1,2-ペンタ  
 ンジオール、1,6-ヘキサンジオール、シクロヘキサン  
 ジオール、ネオペンチルグリコール、2,2,4-トリメ  
 チル-1,3-ペンタンジオール、グリセリンモノアリ  
 ルエーテル、水素化ビスフェノールA、2,2-ビス(4  
 -ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス  
 (4-ヒドロキシプロポキシフェニル)プロパンなどのジ  
 オール類、トリメチロールプロパンなどのトリオール  
 類、ペンタエリスリトールなどのテトラオール類などを  
 挙げることができる。これらの多価アルコールは、それ  
 ぞれ単独で用いることができ、2種以上を組み合わせる  
 用いることができる。

【0006】従来、増粘剤として慣用されてきたアルカ  
 リ土類金属の酸化物などを使用する場合には、(A)成分  
 の不飽和ポリエステル樹脂の数平均分子量は約2,50  
 0以上である必要があったが、本発明に使用する熱可塑  
 性樹脂粉末を増粘剤とするシートモールディングコンパ  
 ウンドにおいては、数平均分子量1,000 $\sim$ 2,500  
 の不飽和ポリエステル樹脂でもシートモールディングコ  
 ンパウンドとすることが可能になったので、使用できる  
 分子量範囲が広がった。本発明においては、(A)成分の  
 不飽和ポリエステル樹脂は、必要に応じて、耐薬品性改  
 善などのためにエポキシアクリレート樹脂で、あるいは  
 インサート加工などでの接着性改善などのためにウレタ  
 ンアクリレート樹脂で一部を置換することができる。こ  
 のような目的で使用するエポキシアクリレート樹脂とし  
 ては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビス  
 フェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポ  
 キシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂などにアクリル酸

やメタクリル酸を付加したものを挙げる事ができる。また、ウレタンアクリレート樹脂としては、例えば、特公昭55-30527号公報、特公昭60-26132号公報及び特公昭60-26133号公報に開示されたエチレングリコールの両端にトリレンジイソシアネートを付加し、さらに2-ヒドロキシエチルメタクリレートを両末端に付加したものなどを挙げる事ができる。本発明のシートモールディングコンパウンドにおいて、不飽和ポリエステル樹脂は、通常(B)成分の液状重合性単量体に溶解した状態で使用する。(B)成分として用いる液状重合性単量体は、不飽和ポリエステル樹脂に対して溶解性を有し、ラジカル重合性を有するものであれば特に制限なく使用することができるが、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、芳香族ビニル化合物及び芳香族カルボン酸のアリルアルコールエステルを特に好適に使用することができる。液状重合性単量体は、成形加工時に(A)成分の不飽和ポリエステル樹脂と架橋反応を起こす。

【0007】アクリル酸エステルとしては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、sec-ブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-オクチルアクリレートなどを挙げる事ができ、メタクリル酸エステルとしては、例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、n-ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、n-オクチルメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレートなどを挙げる事ができる。また、芳香族ビニル化合物としては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、t-ブチルスチレン、 $\alpha$ -クロロスチレン、ジクロロスチレン、ジビニルベンゼンなどを挙げる事ができる。芳香族カルボン酸のアリルアルコールエステルとしては、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、トリアリルトリメリテートなどを挙げる事ができる。これらの液状重合性単量体の中で、スチレンを特に好適に使用することができる。本発明において、(B)成分の液状重合性単量体は、1種のみを用いることができ、2種以上を組み合わせることもできる。その配合量は、(A)成分の不飽和ポリエステル樹脂100重量部当たり、30~120重量部、好ましくは40~100重量部である。液状重合性単量体の配合量が、不飽和ポリエステル樹脂100重量部当たり30重量部未満であると、組成物の粘度が高く、シートモールディングコンパウンドの作製が困難となるおそれがある。液状重合性単

量体の配合量が、不飽和ポリエステル樹脂100重量部当たり120重量部を超えると、最終成形品が脆くなる傾向がみられる。

【0008】本発明のシートモールディングコンパウンドには、(C)成分としてガラス繊維織物を含有せしめる。ガラス繊維織物としては、例えば、ロービングクロス、ガラスクロスなどを挙げる事ができる。ロービングクロスは、引き揃え本数8~60本のロービングを原糸として織り上げた平織りの厚地布である。ガラスクロスは、ストランドを所定の太さに縊りをかけたヤーンを織った薄手のクロスで、本発明においては、平織り、綾織り、朱子織り、一方織りなどのガラスクロスを使用することができる。本発明において、ガラス繊維織物は、(A)成分の不飽和ポリエステル樹脂100重量部当たり、40~180重量部、好ましくは60~120重量部を含有せしめる。ガラス繊維織物の含有量が、不飽和ポリエステル樹脂100重量部当たり40重量部未満であると、成形品が十分高い強度を有しないおそれがある。ガラス繊維織物の含有量が、不飽和ポリエステル樹脂100重量部当たり180重量部を超えると、ガラス繊維織物の不飽和ポリエステル樹脂組成物による含浸が困難となるおそれがある。本発明のシートモールディングコンパウンドには、(D)成分として熱可塑性樹脂粉末を増粘剤として配合する。熱可塑性樹脂粉末としては、(B)成分の液状重合性単量体を吸収して膨潤するものであれば特に制限はないが、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル及び芳香族ビニル化合物の中から選ばれた少なくとも1種の単量体単位を50重量%以上含有する熱可塑性樹脂粉末を用いることが好ましい。熱可塑性樹脂粉末の原料単量体として用いられるアクリル酸エステルとしては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、sec-ブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-オクチルアクリレートなどを挙げる事ができ、メタクリル酸エステルとしては、例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、n-ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、n-オクチルメタクリレートなどを挙げる事ができる。これらの単量体の中で、特にメチルメタクリレートが好適である。また、芳香族ビニル化合物としては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ジビニルベンゼン及びこれらの単量体のベンゼン核に、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが置換された単量体、例えば、ビニルトルエンやイソブチルスチレンなどを挙げる事ができる。これらの単量体は1種のみを用

いることができ、2種以上を組み合わせて用いることもできる。熱可塑性樹脂粉末中のこれらアクリル酸エステル、メタクリル酸エステルまたは芳香族ビニル化合物の単量体単位の含有量が50重量%未満であると、熱可塑性樹脂粉末が十分な増粘効果を示さないおそれがある。

【0009】(D)成分である熱可塑性樹脂粉末は、上記の単量体と共重合可能な他の単量体単位を含有していてもよく、共重合可能な他の単量体としては、例えば、アクリロニトリルやメタクリロニトリルなどのシアン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ミリスチン酸ビニル、オレイン酸ビニル、安息香酸ビニルなどのビニルエステル類；アクリル酸、メタクリル酸、2-エチルプロペン酸、クロトン酸、桂皮酸などの不飽和モノカルボン酸類；マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、シトラコン酸、クロロマレイン酸などの不飽和ジカルボン酸類；マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、イタコン酸モノブチルなどの不飽和ジカルボン酸のモノエステル類；ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、シクロペンタジエンなどの共役ジエン系化合物；1,4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、エチリデンノルボルネンなどの非共役ジエン系化合物などを挙げることができる。さらに、熱可塑性樹脂粉末を不飽和ポリエステル樹脂組成物のシートモールディングコンパウンド作製の過程で増粘剤として使用する際の溶解性の調整を行うために、熱可塑性樹脂粉末を構成する重合体を適当に架橋することができる。架橋構造を与えるための共重合成分としては、例えば、グリシジル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-アミノエチル(メタ)アクリレート、3-アミノプロピル(メタ)アクリレート、2-アミノブチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、N-2-アミノエチル(メタ)アクリルアミド、N-2-アミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N-3-アミノプロピル(メタ)アクリルアミド、エチレン基数が1~14のポリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリアリルトリメリテート、ジアリルフタレート、アリルグリシジルエーテル、トリアリルイソシアヌレートなどの単量体を挙げることができる。共重合可能な他の単量体は1種のみを用いることができ、2種以上を組み合わせて用いることもできる。

【0010】また、本発明のシートモールディングコンパウンドの経時増粘を抑制する目的で、熱可塑性樹脂粉末粒子表面の重合体間をイオン架橋することができる。イオン架橋は、カルボキシル基を表面に有する熱可塑性樹脂粉末粒子に金属カチオンを添加してカルボキシル基間を架橋することにより形成することができる。イオン架橋は、溶媒の熱可塑性樹脂粉末粒子への浸透を抑える作用がある一方で、共有結合による架橋構造とは異なり、高温では分子運動量の増大により解離するので成形

加工時は何らの架橋も存在しない重合体の挙動をとる。(D)成分の熱可塑性樹脂粉末は、シートモールディングコンパウンドにおいて増粘剤としての効果を発揮するものであり、(B)成分である液状重合性単量体との混合により液状重合性単量体を吸収膨潤して、シートモールディングコンパウンドを、所定の温度内で制御された良好な加工粘度を呈するようにするものである。そのために前述の好適な組成の選択に加えて、適正な粒子径と粒子表面状態を有することが好ましい。粒子径については、平均単一粒子径が0.2~40 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、0.5~15 $\mu\text{m}$ であることがより好ましい。平均単一粒子径が0.2 $\mu\text{m}$ 未満であると、微細すぎて液状重合性単量体の室温での吸収速度が速く、粘度が高くなりすぎて繊維強化材の混合、含浸などが困難になるおそれがある。平均単一粒子径が40 $\mu\text{m}$ を超えると、液状重合性単量体の室温での吸収速度が小さくなり、疑似硬化が遅くシートモールディングコンパウンドを作製しにくくなるおそれがある。ここで、疑似硬化とは、液状成分を吸収し膨潤して、ゲル状になる性質をいう。しかし、繊維強化材を不飽和ポリエステル樹脂100重量部当たり30重量部以上配合する場合には、低粘度の配合物として繊維強化材などを均一に配合するために、熱可塑性樹脂粉末は平均単一粒子径1~40 $\mu\text{m}$ であることが好ましいが、繊維強化材を混合した後はシートモールディングコンパウンドに適した粘度への上昇を現出するため、0.2~5 $\mu\text{m}$ 程度の小さな粒子径の熱可塑性樹脂粉末を、より大きな粒子径の、例えば、約50 $\mu\text{m}$ の粒子径の熱可塑性樹脂粉末と併用し、それらの平均の粒子径が1~40 $\mu\text{m}$ となるようにすることがより好ましい。また、熱可塑性樹脂粉末の形状は球形であることが好ましい。不規則形状のものは配合すると粘度が高くなるので、少量しか添加できず、少量では粘着性があって疑似硬化現象を呈さないで、シートモールディングコンパウンドを作製しにくい。粒子の表面状態としては多孔質でなく平滑なものが、同様に粘度管理の点から好ましい。

【0011】(D)成分である熱可塑性樹脂粉末が備えるべき液状重合性単量体の吸収膨潤性の度合は、シートモールディングコンパウンドが特定の粘度及び貯蔵安定性を呈する程度が好ましい。すなわち、本発明においては、(C)成分のガラス繊維織物が加わる前の不飽和ポリエステル樹脂組成物の調製後40℃で24時間経過した時点での粘度(25℃で測定)が1,000~50,000Pa $\cdot$ sで、かつ調製後30℃で30日間経過した時点での粘度(25℃で測定)が、調製後40℃で24時間経過した時点での粘度の5倍以下であることが好ましい。該不飽和ポリエステル樹脂組成物調製後40℃で24時間経過した時点での粘度(25℃で測定)が1,000Pa $\cdot$ s未満であっても、50,000Pa $\cdot$ sを超えても、シートモールディングコンパウンドの作製が困難

となるおそれがある。また、調製後 30℃で 30 日間経過した時点での粘度が、調製後 40℃で 24 時間経過した時点での粘度の 5 倍を超えると、シートモールディングコンパウンドの保存安定性が低下し、柔軟性が低下して、取り扱いや成形が困難となるおそれがある。なお、粘度を測定する際は、25℃の恒温槽に 1 時間置いて状態調節を行ったのち、25℃、相対湿度 60% の環境で粘度測定を行う。本発明において、(D) 成分の熱可塑性樹脂粉末は、重量平均重合度が 1,000~150,000 であることが好ましい。重量平均重合度が 1,000 未満であっても、150,000 を超えても、適当な粘度挙動を有するシートモールディングコンパウンドの作製が困難となるおそれがある。熱可塑性樹脂粉末が、架橋性単量体を添加して重合したものである場合には、架橋度が高すぎるとシートモールディングコンパウンド形成の時間が長びくおそれがある。熱可塑性樹脂粉末の架橋度としては、熱可塑性樹脂粉末を溶剤に溶解した際の不溶解のゲル成分が 50 重量%以下となる程度であることが好ましい。このような熱可塑性樹脂粉末の製造方法については特に制限はなく、従来ポリ塩化ビニルやポリメチルメタクリレートなどの微細樹脂粉末の製造に用いられている方法、例えば、微細懸濁重合法、乳化重合法、播種乳化重合法、懸濁重合法などを採用することができるが、これらの方法の中で、特に粒子径が極微細とならずにかつ平均単一粒子径が 0.1~5 μm の球形のものが得られる重合法が好適である。例えば、微細懸濁重合法として、ラジカル重合開始剤として油性開始剤を用い、重合開始前に単量体油滴の粒径を均質化処理によって予め液滴径を調節し、均質分散重合させる方法などが好適である。

【0012】(D) 成分である熱可塑性樹脂粉末は、前記の組成の重合体をシェル層に有するコア/シェル型の構造とすることができる。コア成分が、ガラス転移点が -30℃以下、好ましくは -40℃以下の(メタ)アクリル酸エステル系重合体及び/又はジエン系重合体であると、成形品の機械的強度及び弾性率が大きく向上するので好ましい。このようなコア/シェル型共重合体の熱可塑性樹脂粉末粒子を製造するには、まず乳化重合又は微細懸濁重合によりコア部であるガラス転移点が -30℃以下の重合体からなるゴム状のシードポリマー(a)を調製する。ガラス転移点が -30℃以下の重合体の例としては、(メタ)アクリル酸エステル系重合体又はジエン系重合体を挙げることができる。本発明において、(メタ)アクリル酸エステルとは、アクリル酸エステル又はメタアクリル酸エステルを意味するものである。ガラス転移点が -30℃以下のホモ重合体を与える(メタ)アクリル酸エステル系単量体としては、例えば、n-プロピルアクリレート(ホモ重合体のガラス転移点 -52℃)、n-ブチルアクリレート(同 -54℃)、n-オクチルアクリレート(同 -65℃)、2-エチルヘキシルアクリレ

ート(同 -85℃)、n-デシルメタクリレート(同 -65℃)などが挙げられ、これらは 1 種を用いることができ、2 種以上を組み合わせる用いることができる。特に、n-ブチルアクリレートと 2-エチルヘキシルアクリレートが好ましい。また、ガラス転移点が -30℃以下のホモ重合体を与えるジエン系単量体としては、例えば、ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、シクロペンタジエンなどの共役ジエン系化合物；1,4-ヘキサジエンなどの非共役ジエン系化合物などが挙げられ、これらは 1 種又は 2 種以上を組み合わせる用いることができるが、これらの中で、特にブタジエン及びイソプレンが好適である。本発明においては、前記の(メタ)アクリル酸エステル系又はジエン系単量体に、所望によりエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブチレングリコールジ(メタ)アクリレートなどの架橋性単量体を添加して、一層ゴム弾性を有するコア部を調製することも有効である。

【0013】次に、このようにして得られたガラス転移点が -30℃以下の重合体をコア部(a)とし、ガラス転移点が 70℃以上の共重合体からなるシェル層(b)を形成させる。この際用いられるシェル層の原料成分としては、ホモ重合体がガラス転移点 70℃以上を与える単量体を主に用いることが望ましい。具体的には、例えば、イソプロピルメタクリレート(ホモ重合体のガラス転移点 81℃)、t-ブチルメタクリレート(同 107℃)、シクロヘキシルメタクリレート(同 76℃)、フェニルメタクリレート(同 110℃)、メチルメタクリレート(同 105℃)などの(メタ)アクリル酸エステル系単量体；スチレン(同 100℃)、4-クロロスチレン(同 110℃)、2-エチルスチレン(同 103℃)などの芳香族ビニル単量体；アクリロニトリル(同 125℃)、塩化ビニル(同 80℃)などを挙げることができる。これらの単量体は、1 種を用いることができ、2 種以上を組み合わせる用いることができる。これらの中で、(メタ)アクリル酸エステル系単量体、特にメチルメタクリレートが好適である。シェル層(b)のガラス転移点は 70℃以上であることが好ましく、90℃以上であることがより好ましい。シェル層のガラス転移点が 70℃未満であると、コア/シェル型共重合体からなる熱可塑性樹脂粉末粒子を重合反応後に乾燥する際、凝集して塊になりやすい。また、コア部/シェル層の重量比は 1/4~3/1、好ましくは 1/3~2/1 の範囲にあることが好ましい。コア部/シェル層の重量比が 1/4 未満であると、熱可塑性樹脂粉末のシートモールディングコンパウンドにおける、増粘剤、低温・低圧成形における成形性向上剤、補強材などとしての機能が低下するおそれがある。コア部/シェル層の重量比が 3/1 を超えると、シートモールディングコンパウンドの粘度安定性が低下するおそれがある。

【0014】本発明においては、架橋剤としての金属力

チオンが、コア／シェル型共重合体のシェル層に側鎖として導入されたカルボキシル基とカルボキシル基との間にイオン架橋を形成させ、これによる三次元ポリマー構造によって、分散媒である不飽和ポリエステル樹脂及び液状重合性単量体による室温での膨潤性を低下させ、それでいて加熱により不飽和ポリエステル樹脂及び液状重合性単量体が、コア／シェル型共重合体に浸透しつつ硬化するので、本来の性能を発揮することができる。本発明においては、(D)成分の熱可塑性樹脂粉末は、(A)成分の不飽和ポリエステル樹脂100重量部に対し、20～120重量部、好ましくは25～100重量部、さらに好ましくは30～90重量部の割合で配合する。熱可塑性樹脂粉末の配合量が、不飽和ポリエステル樹脂100重量部当たり20重量部未満であると、粘度が低く、シートモールディングコンパウンドの作製が困難となるおそれがある。熱可塑性樹脂粉末の配合量が、不飽和ポリエステル樹脂100重量部当たり120重量部を超えると、粘度が高くなりすぎてガラス繊維織物への含浸などが困難となるおそれがある。本発明のシートモールディングコンパウンドには、(E)成分として硬化用触媒を配合する。硬化用触媒は、加熱により分解してラジカルを発生し、(A)成分の不飽和ポリエステル樹脂に(B)成分の液状重合性単量体を架橋、重合して、組成物全体を硬化させる作用を有するものである。硬化用触媒は、シートモールディングコンパウンドの成形に使用する温度に応じて適宜選択することができ、例えば、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、ベンゾイルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、ジクミルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジ-*t*-ブチルヒドロパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、1,1-ジ-*t*-ブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシカーボネートなどの有機過酸化物などを挙げることができる。また、必要に応じて硬化安定剤を硬化用触媒と組み合わせて用いることができる。このような硬化安定剤としては、例えば、ヒドロキノン、ナフトキノン、*t*-ブチルカテコールなどを挙げることができる。硬化用触媒は1種のみを用いることができ、2種以上を組み合わせ用いることもできる。硬化用触媒の配合量は、(A)成分の不飽和ポリエステル樹脂100重量部当たり0.5～7重量部であり、より好ましくは1～5重量部である。硬化用触媒の配合量が、不飽和ポリエステル樹脂100重量部当たり0.5重量部未満であると、成形時の硬化が不十分になるおそれがある。硬化用触媒の配合量が、不飽和ポリエステル樹脂100重量部当たり7重量部を超えると、シートモールディングコンパウンドの保存安定性が低下するおそれがある。

【0015】本発明のシートモールディングコンパウン

ドにおいては、本発明の目的が損なわれない範囲で、従来シートモールディングコンパウンドに慣用されている各種添加剤、例えば、内部離型剤、低収縮化剤、着色剤、消泡剤、減粘剤などを、必要に応じ配合することができる。本発明のシートモールディングコンパウンドには、通常内部離型剤を配合する。使用する内部離型剤には特に制限はなく、不飽和ポリエステル樹脂用として公知の内部離型剤、例えば、ステアリン酸などの高級脂肪酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムなどの高級脂肪酸塩、アルキルリン酸エステル、ワックスなどを挙げることができる。これらの中で、ステアリン酸亜鉛は離型性が良好で、成形品の表面光沢に優れるので、特に好適に使用することができる。内部離型剤は、(A)成分の不飽和ポリエステル樹脂100重量部に対し、0.5～10重量部、好ましくは2～6重量部を配合する。0.5重量部未満であると離型しにくい場合があり、10重量部を超えると成形品の表面に析出してブルームを起こすおそれがある。低収縮化剤としては、例えば、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリメタクリル酸メチル、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリカプロラクタム、飽和ポリエステル、スチレン-アクリロニトリル共重合体などの熱可塑性樹脂、ポリブタジエン、ポリイソブレン、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体などのゴム状重合体などを挙げることができる。これらの低収縮化剤の添加量は、不飽和ポリエステル樹脂100重量部に対し、通常4～10重量部でその目的が達せられる。その点本発明における増粘剤としての熱可塑性樹脂粉末の使用では20～120重量部用いないと効果が現れないので、著しく量が相違する。また、前記の熱可塑性樹脂やゴム状重合体をスチレン、メチルメタクリレート、エチルアクリレートなどに溶解して液状のものとして用いてもよい。本発明のシートモールディングコンパウンドにおいては、熱可塑性樹脂粉末を増粘剤として用いるので、無機充填剤を必ずしも配合しなくてもシートモールディングコンパウンドを形成することが可能であり、この結果、シートモールディングコンパウンドの成形時の流動性がよくなり、さらに成形品の透明性や着色性も優れたものとなる。しかし、粘度の微調整のためやコスト低減用増量剤として、本発明の効果を損なわない範囲で充填剤を添加してもよい。そのような場合に添加される無機充填剤としては、例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、マイカ、タルク、カオリン、クレ-、セライト、アスベスト、バーライト、パライタ、シリカ、ケイ砂、ドロマイト石灰石、セッコウ、アルミニウム微粉、中空バルーン、アルミナ、ガラス粉、水酸化アルミニウム、寒水石、酸化ジルコニウム、三酸化アンチモン、酸化チタン、二酸化モリブデンなどを挙げることができる。これらの無機充填剤は、作業性や得られる成形品の強度、外観、経済性などを考慮して適宜選ば

るが、通常炭酸カルシウムや水酸化アルミニウムが用いられる。

【0016】本発明のシートモールディングコンパウンドは、従来のシートモールディングコンパウンドと類似の方法で調製することができる。図1は、シートモールディングコンパウンドの製造工程の一態様を示す説明図である。本発明のシートモールディングコンパウンドを製造するためには、あらかじめ(A)成分の不飽和ポリエステル樹脂を(B)成分の液状重合性単量体に溶解し、これに、例えば、プラネタリーミキサー、ニーダー、ディ  
10 スパーなどの公知の混合機を用いて、(D)成分の熱可塑性樹脂粉末及び(E)成分の硬化用触媒を添加し、十分に攪拌混合して均一にする。混合機1で調製された不飽和ポリエステル樹脂組成物2をSMCマシーンのコーターバンクに移し、2枚の離型フィルム3の一方又は双方にコーター4により0.3～3mmの一定の厚さに塗布し、一方の塗布した不飽和ポリエステル樹脂組成物の上に(C)成分のガラス繊維織物5を重ねてから塗布面を内  
15 して貼合わせ、圧延機6により圧延し、厚さ0.5～5mmのシートを得、両面を離型フィルムで被覆した状態で巻取りローラー7により巻き取る。本発明のシートモールディングコンパウンドは、従来のシートモールディングコンパウンド用の増粘剤として慣用されてきたアルカリ土類金属の酸化物などの代わりに、液状重合性単量体を吸収膨潤する熱可塑性樹脂粉末を、不飽和ポリエステル樹脂に配合してなるものである。熱可塑性樹脂粉末の選  
20 択により、不飽和ポリエステル樹脂組成物の増粘速度を調整することが可能であり、ガラス繊維織物を添加する前の粘度を4～10Pa・sに制御することが可能である。この結果、従来、シートモールディングコンパウンド用には使用することができなかった高密度ガラス繊維織物などに不飽和ポリエステル樹脂組成物を含浸させたシートモールディングコンパウンドの製造が可能となり、さらに含浸後の増粘速度は、100℃以上で硬化する触媒を使用した場合には50℃程度に加温して熟成することにより、数時間程度で1,000～5,000Pa・sの粘度とすることができる。また、不飽和ポリエステル樹脂組成物の初期粘度を抑制することができるため  
25 に、ガラス繊維織物に含浸させた場合の泡の混入を防ぐことができる。酸化マグネシウムは低温活性型硬化触媒の促進剤として作用するために、従来の酸化マグネシウムを増粘剤として使用するシートモールディングコンパウンドには低温活性型触媒を使用することができず、シートモールディングコンパウンドの低温成形の妨げとなっていた。本発明のシートモールディングコンパウンドは、酸化マグネシウムを使用していないため低温成形が可能となり、80～90℃での成形加工が容易で、このために高密度ガラス繊維織物などを使用したシートモールディングコンパウンドでも発泡現象を起こすことはない。これらの結果、低温・低圧加工による金型の材料の

自由度が広がり、樹脂型でもシートモールディングコンパウンドの成形が可能となり、同時に従来のシートモールディングコンパウンドの加工では得られなかった高強度の硬化成形物を得ることができる。

【0017】本発明のシートモールディングコンパウンドは、成形時の粘度の温度依存性が高いために、加熱加圧硬化時の流動性に特に優れており、例えば、室温で5,000～8,000Pa・sの粘度を有するシートモールディングコンパウンドが、80℃に加熱すると10  
10 ～30Pa・sの粘度となり、複雑な型表面の再現も可能で、加熱脱気も低圧で行うことができ、気泡混入のない硬化成形物を容易に得ることができる。本発明のシートモールディングコンパウンドは、低温・低圧成形が可能であるため、高価な設備や金型を使用することなく、美しい外観を有する成形品を得ることができる。本発明のシートモールディングコンパウンドは、成形温度40～120℃で、圧縮成形では成形圧力0.1～10kg/cm<sup>2</sup>（ゲージ圧）で成形することができる。成形時間は、通常1～10分間で成形が可能である。さらに、型面にシートモールディングコンパウンドを設置し、その上を  
20 例えばポリプロピレン製のシート又は上型で閉鎖し、次いで系内を脱気してシートモールディングコンパウンドを(下)型に密着させ、大気圧と型内の差圧の力で型にシートモールディングコンパウンドを密着させて形をつくる成形方法（以下、真空成形という。）は、成形温度40～120℃、-760～-50mmHg（0～710Tor  
30 r）の圧力で行うことができる。さらに、型面にシートモールディングコンパウンドを設置し、シートモールディングコンパウンドを加圧空気で型面に押しつけて密着させる圧空成形を、成形温度40～120℃、圧力1～5kg/cm<sup>2</sup>（ゲージ圧）で行うことができる。本発明のシートモールディングコンパウンドを用いれば、従来の高温及び高圧下での大がかりな設備と高価な金型の制約を解消し、高強度のシートモールディングコンパウンド成形品を得ることができる。シートモールディングコンパウンドを用いて、上記のような低温・低圧で成形することは、従来は極めて困難であった。しかし、本発明のシートモールディングコンパウンドは、低温・低圧で軟化して賦形されるので、本発明によれば、シートモール  
40 ディングコンパウンドを、例えば2～10枚程度積層することも可能で、厚物の成形品を得ることができる。本発明のシートモールディングコンパウンドの硬度は、長時間保存してもあまり変わらず、低圧成形でも真空又は圧空成形でも、十分に型形状の再現が可能であり、また、低温分解型の硬化剤を使用した場合にも、室温でのシートモールディングコンパウンドの長期保存性が十分なものとなる。なお、低圧成形においても、ガラス繊維の混入量を減少させるなどの粘度調整を必要としない。

【0018】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳細

に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。

#### 実施例 1

プロピレングリコール／ネオペンチルグリコール／イソフタル酸／フマル酸のモル比が 15/35/20/30 である数平均分子量 3,300 のランダム共重合体からなる不飽和ポリエステル樹脂 100 重量部を、スチレン 43 重量部に加えて均一に溶解し、平均単一粒径 1.9  $\mu\text{m}$ 、重量平均重合度 30,000 のポリメチルメタクリレート樹脂粉末 [日本ゼオン(株)、ゼオン F-320] 29 重量部、ステアリン酸亜鉛 [堺化学工業(株)、SZ-2000] 4 重量部、 $\alpha$ -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート [日本油脂(株)、パーキュア O] 3 重量部及びビス-4- $\alpha$ -ブチルシクロヘキシルパーオキシジカーボネート [化薬アクゾ(株)、パーカドックス 16] 1.5 重量部を、室温で混合して不飽和ポリエステル樹脂組成物を得た。なお、この不飽和ポリエステル樹脂組成物を 40℃ で 24 時間保存した後の粘度を、回転粘度計 (HAAKE 社、Rheo Stress RS-100 型) を用いて 25℃ で測定したところ 3,400 Pa·s であった。SMC マシンを用い、離型フィルムとしてのポリプロピレンフィルムに上記の不飽和ポリエステル樹脂組成物を厚さ 2mm に塗布し、ガラス繊維ロービングクロス [日東紡績(株)、WR800B-100] を 2 枚積層し、さらに不飽和ポリエステル樹脂組成物を厚さ 2mm に塗布したポリプロピレンフィルムで挟んだ。ガラス繊維ロービングクロスの量は、不飽和ポリエステル樹脂組成物中の不飽和ポリエステル樹脂 100 重量部当たり、100 重量部である。2 枚のポリプロピレンフィルム間のガラス繊維ロービングクロスに不飽和ポリエステル樹脂組成物を圧延機により含浸し、巻き取ってシートモールディングコンパウンドを得た。このシートモールディングコンパウンドを 40℃ で 24 時間養生しちのち、ポリプロピレンフィルムを剥離したところ、シートモールディングコンパウンドは全くべとつかず、容易に剥離してフィルムへのシートモールディングコンパウンド成分の付着は認められなかった。300mm×300mm の梨地表面を有する圧縮成形金型を 90℃ に保ち、300mm×300mm に切断したシートモールディングコンパウンドを 3 枚積層して金型面に置き、金型に 5kg/cm<sup>2</sup> の圧力をかけて 10 分間圧縮成形を行った。成形品の表面には金型の梨地が美麗に転写し、外観の良好なシートモールディングコンパウンド成形品が得られた。この成形品から試験片を切り出し、JIS K 6911 にしたがって、ロービングクロス面が荷重方向と平行になる方向の曲げ強度を測定したところ、5,400 kg/cm<sup>2</sup> であった。

#### 比較例 1

実施例 1 に用いたものと同じ不飽和ポリエステル樹脂 100 重量部、スチレン 43 重量部、ポリメチルメタクリ

レート樹脂粉末 29 重量部、ステアリン酸亜鉛 4 重量部、 $\alpha$ -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 3 重量部及びビス-4- $\alpha$ -ブチルシクロヘキシルパーオキシジカーボネート 1.5 重量部に、さらに炭酸カルシウム [日東粉化工業(株)、NS-100] 143 重量部を配合してなる不飽和ポリエステル樹脂組成物を用いてシートモールディングコンパウンドを作製した。なお、この不飽和ポリエステル樹脂組成物を 40℃ で 24 時間保存した後の粘度を、実施例 1 と同様にして測定したところ、3,400 Pa·s であった。SMC マシンを用い、離型フィルムとしてのポリプロピレンフィルムに上記の不飽和ポリエステル樹脂組成物を厚さ 2mm に塗布し、直径 13  $\mu\text{m}$  のガラス繊維ロービング [日東紡績(株)] をカット長 1 インチに切断して散布し、さらに不飽和ポリエステル樹脂組成物を厚さ 2mm に塗布したポリプロピレンフィルムで挟んだ。ガラス繊維の散布量は、不飽和ポリエステル樹脂組成物中の不飽和ポリエステル樹脂 100 重量部当たり、43 重量部である。2 枚のポリプロピレンフィルム間のガラス繊維に不飽和ポリエステル樹脂組成物を含浸し、巻き取ってシートモールディングコンパウンドを得た。このシートモールディングコンパウンドを 40℃ で 24 時間養生しちのち、ポリプロピレンフィルムを剥離したところ、シートモールディングコンパウンドは全くべとつかず、容易に剥離してフィルムへのシートモールディングコンパウンド成分の付着は認められなかった。300mm×300mm の梨地表面を有する圧縮成形金型を 90℃ に保ち、300mm×300mm に切断したシートモールディングコンパウンドを 3 枚積層して金型面に置き、金型に 5kg/cm<sup>2</sup> の圧力をかけて 10 分間圧縮成形を行った。成形品の表面には金型の梨地が美麗に転写し、外観の良好なシートモールディングコンパウンド成形品が得られた。この成形品から試験片を切り出し、JIS K 6911 にしたがって曲げ強度を測定したところ、2,800 kg/cm<sup>2</sup> であった。

#### 比較例 2

実施例 1 に用いたものと同じ不飽和ポリエステル樹脂 100 重量部、スチレン 43 重量部、酸化マグネシウム [協和化学(株)、MgO #40] 4 重量部、炭酸カルシウム [日東粉化工業(株)、NS-100] 214 重量部、ステアリン酸亜鉛 [堺化学工業(株)、SZ-2000] 4 重量部、 $\alpha$ -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート [日本油脂(株)、パーキュア O] 3 重量部及びビス-4- $\alpha$ -ブチルシクロヘキシルパーオキシジカーボネート [化薬アクゾ(株)、パーカドックス 16] 1.5 重量部を、室温で混合して不飽和ポリエステル樹脂組成物を得た。なお、この不飽和ポリエステル樹脂組成物を 40℃ で 24 時間保存した後の粘度を、実施例 1 と同様にして測定したところ、3,800 Pa·s であった。SMC マシンを用い、離型フィルムとしてのポリプロピレンフィルムに上記の不飽和ポリエステル樹脂組

成物を厚さ2mmに塗布し、直径13 $\mu$ mのガラス繊維ロービング〔日東紡績(株)〕をカット長1インチに切断して散布し、さらに不飽和ポリエステル樹脂組成物を厚さ2mmに塗布したポリプロピレンフィルムで挟んだ。ガラス繊維の散布量は、不飽和ポリエステル樹脂組成物中の不飽和ポリエステル樹脂100重量部当たり、57重量部である。2枚のポリプロピレンフィルムの間のガラス繊維に不飽和ポリエステル樹脂組成物を含浸し、巻き取ってシートモールディングコンパウンドを得た。このシートモールディングコンパウンドを40℃で24時間養生しちのち、ポリプロピレンフィルムを剥離したところ、シートモールディングコンパウンドは全くべとつかず、容易に剥離したが、フィルムへシートモールディングコンパウンド成分が少量付着していた。300mm×300mmの梨地表面を有する圧縮成形金型を90℃に保ち、300mm×300mmに切断したシートモールディングコンパウンドを3枚積層して金型面に置き、金型に5kg/cm<sup>2</sup>の圧力をかけて10分間圧縮成形を行った。成形品は十分硬化せず、成形品表面への金型の梨地も転写していなかった。

#### 比較例3

実施例1に用いたものと同じ不飽和ポリエステル樹脂100重量部、スチレン43重量部、酸化マグネシウム〔協和化学(株)、MgO#40〕4重量部、炭酸カルシウム〔日東粉化工業(株)、NS-100〕143重量部、ステアリン酸亜鉛〔堺化学工業(株)、SZ-200

第1表

		実施例1	比較例1	比較例2	比較例3
配合内容 (重量部)	不飽和ポリエステル樹脂 <sup>1)</sup>	100	100	100	100
	スチレン	43	43	43	43
	ガラス繊維織物 <sup>2)</sup>	100	—	—	33
	ガラス繊維 <sup>3)</sup>	—	43	57	—
	熱可塑性樹脂粉末 <sup>4)</sup>	29	29	—	—
	酸化マグネシウム <sup>5)</sup>	—	—	4	4
	炭酸カルシウム <sup>6)</sup>	—	—	214	143
	ステアリン酸亜鉛 <sup>7)</sup>	4	4	4	4
	硬化用触媒1 <sup>8)</sup>	3	3	3	3
	硬化用触媒2 <sup>9)</sup>	1.5	1.5	1.5	1.5
評 価	粘度：40℃×24時間後(Pa・s)	3400	3400	3800	2700
	24時間後のフィルム剥離性	良好	良好	剥離可能	含浸困難
	低温低圧成形性 90℃×5kg/cm <sup>2</sup>	良好	良好	成形不良	—
	硬化成形品の曲げ強度(kg/cm <sup>2</sup> )	5400	2800	—	—

#### 【0020】〔注〕

1) 不飽和ポリエステル樹脂：プロピレングリコール／ネオペンチルグリコール／イソフタル酸／フマル酸＝15／35／20／30モル%のランダム共重合体、数平均分子量3,300。

0〕4重量部、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート〔日本油脂(株)、パーキュアO〕3重量部及びビス-4-t-ブチルシクロヘキシルパーオキシジカーボネート〔化薬アクゾ(株)、パーカドックス16〕

1.5重量部を、室温で混合して不飽和ポリエステル樹脂組成物を得た。なお、この不飽和ポリエステル樹脂組成物を40℃で24時間保存した後の粘度を、実施例1と同様にして測定したところ、2,700Pa・sであった。SMCマシンを用い、離型フィルムとしてのポリプロピレンフィルムに上記の不飽和ポリエステル樹脂組成物を厚さ2mmに塗布し、ガラス繊維ロービングクロス〔日東紡績(株)、WR800B-100〕を1枚積層し、さらに不飽和ポリエステル樹脂組成物を厚さ2mmに塗布したポリプロピレンフィルムで挟んだ。ガラス繊維ロービングクロスの量は、不飽和ポリエステル樹脂組成物中の不飽和ポリエステル樹脂100重量部当たり、33重量部である。SMCマシンの圧延機により、2枚のポリプロピレンフィルムの間のガラス繊維ロービングクロスに不飽和ポリエステル樹脂組成物を含浸することを試みたが、ガラス繊維ロービングクロスに不飽和ポリエステル樹脂組成物を完全に含浸させることはできなかった。実施例1及び比較例1～3の結果を、まとめて第1表に示す。

【0019】

【表1】

2) ガラス繊維織物：ロービングクロスWR800B-100、日東紡績(株)製。

3) ガラス繊維：直径13 $\mu$ m、日東紡績(株)製。

4) 熱可塑性樹脂粉末：ゼオンF-320、ポリメチルメタクリレート樹脂粉末、平均単一粒径1.9 $\mu$ m、重

量平均重合度 30,000、日本ゼオン(株)製。

5) 酸化マグネシウム: MgO #40、協和化学(株)製。

6) 炭酸カルシウム: NS-100、日東粉化工業(株)製。

7) ステアリン酸亜鉛: SZ-2000、堺化学工業(株)製。

8) 硬化用触媒 1: パーキュア O、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、半減期 65℃×24 時間、日本油脂(株)製。

9) 硬化用触媒 2: パーカドックス 16、ビス-4-t-ブチルシクロヘキシルパーオキシジカーボネート、半減期 40℃×10 時間、化薬アクゾ(株)製。

実施例 1 の本発明のシートモールディングコンパウンドは、24 時間後のフィルム剥離性が良好であり、成形温度 90℃、成形圧力 5kg/cm<sup>2</sup> という低温・低圧の条件で成形が可能であり、硬化成形品は 5,400kg/cm<sup>2</sup> という高い曲げ強度を有している。これに対して、ガラス繊維として切断したロービングを用い、充填剤として炭酸カルシウムを配合した比較例 1 のシートモールディングコンパウンドは、フィルム剥離性と低温・低圧成形性は良好であるが、硬化成形品の曲げ強度がロービングクロスを用いた実施例 1 の硬化成形品に比べて低い。熱可塑性樹脂粉末を配合することなく、増粘剤として酸化マ

グネシウムを用い、強化材として切断したロービングを用いた比較例 2 のシートモールディングコンパウンドは、成形不能であった。さらに、熱可塑性樹脂粉末を配合することなく、増粘剤として酸化マグネシウムを用い、強化材としてロービングクロスを用いた比較例 3 では、ロービングクロスに不飽和ポリエステル樹脂組成物を含浸することができなかった。

#### 【0021】

【発明の効果】本発明の高強度シートモールディングコンパウンドは、高密度ガラス繊維織物を強化材とするため強度が高いにもかかわらず、低温・低圧成形が可能であり、成形品中に気泡を生ずることなく、美しい成形品を得ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】図 1 は、シートモールディングコンパウンドの製造工程の一態様の説明図である。

#### 【符号の説明】

- 1 混合機
- 2 不飽和ポリエステル樹脂組成物
- 3 離型フィルム
- 4 コーター
- 5 ガラス繊維織物
- 6 圧延機
- 7 巻取りローラー

【図 1】

